



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(21) Numer zgłoszenia: 301073

(51) IntCl⁶:
A01N 35/02

(22) Data zgłoszenia: 17.11.1993

(54)

Środek o działaniu grzybo- i chwastobójczym

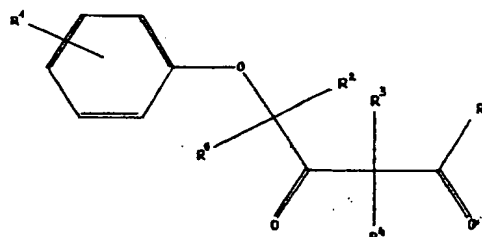
(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.05.1995 BUP 11/95

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.05.1997 WUP 05/97

(73) Uprawniony z patentu:
Instytut Przemysłu Organicznego,
Warszawa, PL

(72) Twórcy wynalazku:
Edmund Bakuniak, Warszawa, PL
Janina Ptaszkowska, Warszawa, PL
Zofia Zimińska, Warszawa, PL
Andrzej Tippe, Warszawa, PL
Zdzisław Ejmowski, Warszawa, PL
Zbigniew Ochal, Warszawa, PL

(57) Środek o działaniu grzybo- i chwastobójczym zawierający znane środki pomocnicze, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera nowy związek o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R^1 stanowią atomy chlorowca, alkile proste, rozgałęzione lub o budowie cyklicznej do 6 atomów węgla, występuje w dowolnej kombinacji w różnych pozycjach pierścienia benzenowego, R^2 i R^6 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe o 1 do 6 atomów węgla, grupę fenyłową lub fenoksyłową R^3 i R^4 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, chlorowca, podstawniki mono- lub dialkiloaminowe, w których alkil ma 1 do 6 atomów węgla mono- i difenyloaminowe podstawione w pierścieniu benzenowym atomami chlorowca, grupami trichlorowcometylowymi, alkilowymi o 1 do 3 atomów węgla, karbonyloamidowe nie podstawione lub zawierające przy atomie azotu grupę alkilową od 1 do 4 atomów węgla lub pierścień fenyłowy podstawiony atomem chlorowca, grupą trichlorowcometyłową, grupę hydroksyiminową lub grupami alkoxykarbonyłowymi, a R^5 stanowią podstawnik tert-butyłowy, lub fenyłowy ewentualnie podstawiony atomami chlorowca, grupami hydroksyłowymi lub aminowymi w różnych pozycjach.



Środek o działaniu grzybo- i chwastobójczym

Zastrzeżenie patentowe

Środek o działaniu grzybo- i chwastobójczym zawierający znane środki pomocnicze, **znamienny tym**, że jako substancję czynną zawiera nowy związek o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R^1 stanowią atomy chlorowca, alkile proste, rozgałęzione lub o budowie cyklicznej do 6 atomów węgla, występujące w dowolnej kombinacji w różnych pozycjach pierścienia benzenowego, R^2 i R^6 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, grupy alkilowe o 1 do 6 atomów węgla, grupę fenyłową lub fenoksyłową R^3 i R^4 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, chlorowca, podstawniki mono- lub dialkiloaminowe, w których alkil ma 1 do 6 atomów węgla mono- i difenyloaminowe podstawione w pierścieniu benzenowym atomami chlorowca, grupami trichlorowcometylowymi, alkilowymi o 1 do 3 atomów węgla, karbonyloamidowe nie podstawione lub zawierające przy atomie azotu grupę alkilową od 1 do 4 atomów węgla lub pierścień fenyłowy podstawiony atomem chlorowca, grupą trichlorowcometyłową, grupę hydroksyiminową lub grupami alkoksycarbonyłowymi, a R^5 stanowią podstawnik tert-butyłowy, lub fenyłowy ewentualnie podstawiony atomami chlorowca, grupami hydroksyłowymi lub aminowymi w różnych pozycjach.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest środek o działaniu grzybo- i chwastobójczym zawierający jako substancję czynną nowy związek o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku.

Nowe związki objęte wzorem ogólnym, będące substancją aktywną środka według wynalazku stanowią grupę liniowych pochodnych fenoksy-1,3-diketonów nieopisanych w literaturze pod względem ich aktywności biologicznej jak i własności chemicznych.

Związki objęte wzorem przedstawionym na rysunku, w którym R^1 stanowią atomy chlorowca, alkile proste, rozgałęzione lub o budowie cyklicznej do 6 atomów węgla występujące w dowolnej kombinacji w różnych pozycjach pierścienia benzenowego, R^2 i R^6 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, alkile o 1 do 6 atomów węgla, grupę fenyłową lub fenoksyłową, R^3 i R^4 mogą być jednakowe lub różne i oznaczają atomy wodoru, chlorowca, podstawniki mono- lub dialkiloaminowe, w których alkil ma 1 do 6 atomów węgla, mono- i difenyloaminowe podstawione w pierścieniu benzenowym atomami chlorowca, grupami trichlorowcometylowymi, alkilowymi o 1 do 3 atomów węgla karbonyloamidowe nie podstawione lub zawierające przy atomie azotu grupę alkilową od 1 do 4 atomów węgla lub pierścień fenyłowy podstawiony atomem chlorowca, grupą trichlorowcometyłową, grupą hydroksyiminową lub grupami alkoksycarbonyłowymi, a R^5 stanowi podstawnik tert-butyłowy, lub fenyłowy ewentualnie podstawiony atomami chlorowca, grupami hydroksyłowymi lub aminowymi w różnych pozycjach, otrzymuje się z estrów metylowych lub etylowych kwasów alkilofenoksykarboksylowych i tertbutylometyloketonu względnie pochodnych acetofenolu podczas kondensacji estrowej Claisena, a otrzymane produkty mogą być dalej przetwarzane w procesie chlorowcowania i podstawiania nukleofilowego. Własności szeregu otrzymanych pochodnych zestawiono w tabeli 1.

Środek według wynalazku badano na działanie grzybobójcze na następujących grzybach testowych: *Rizoctonia solani*, *Fusarium culmorum* i *Phytophthora cactorum* według metody hamowania wzrostu liniowego grzybni polegający na dodawaniu określonych stężeń (200 i 20 ppm) substancji czynnej do pożywki agarowo-ziemniaczanej, a następnie zakażaniu punktowym pożywki odpowiednim grzybem testowym. Po okresie inkubacji od 3 do 6 dni w zależności od rozwoju grzybni w próbie kontrolnej dokonywano pomiarów liniowych strefy wzrostu grzybni. Do oceny aktywności grzybobójczej przyjęto zasadę, że całkowite zahamowanie wzrostu liniowego grzybni przy 20 ppm określa działanie bardzo dobre, całkowite zahamowanie mieszczące się między stężeniami 20 a 200 ppm określa działanie dobre, zahamowanie całkowite przy stężeniu

200 ppm określa działanie średnie, a brak całkowitego zahamowania przy 200 ppm określa brak działania.

Działanie fitocydalne badano w warunkach szklarniowych na 10 roślinach biowskaźnikowych a mianowicie:

- rośliny jednoliścienne: rajgras, owies, kukurydza
- rośliny dwuliścienne: gorczyca biała, groch, fasola, ogórek, len, burak i gryka.

Na dobrze wyrosnięte siewki roślin biowskaźnikowych nanoszono przy pomocy specjalnego opryskiwacza roztwory acetonowo-wodne substancji biologicznie czynnych w ilości 5 kg/ha. Ocenę działania związków przeprowadzono po 2 tygodniach określając stopniami według skali:

- 0 - brak działania
- 1 - działanie bardzo słabe
- 2 - działanie słabe
- 3 - działanie średnie
- 4 - działanie dobre - (całkowite zniszczenie roślin)

Do dalszych badań kwalifikowane są związki, które w danej klasie roślin niszczą je w stopniu co najmniej 3,5.

W tabeli 2 zestawiono przykładowo wybrane związki objęte wzorem przedstawionym na rysunku i określono zgodnie z wyżej podaną metodyką ich aktywność biologiczną. Związek oznaczony nr 3 wykazał bardzo dobre działanie na *Rhizoctonia solani* i *Fusarium culmorum* i dobre na *Phytophthora cactorum*. Jednocześnie w badaniach na działanie fitocydalne przy dawce 5 kg/ha substancji czynnej działał fitotoksycznie w stopniu poniżej średniego na rośliny z klasy dwuliściennych, natomiast przejawiał bardzo słabe działanie fitotoksyczne na rośliny jednoliścienne. Stąd może on być brany pod uwagę jako potencjalny środek grzybobójczy do ochrony zbóż przed chorobami grzybowymi.

Związki o numerach 5, 7, 8 i 9 wykazały silne działanie fitocydalne na gatunki roślin dwuliściennych przy jednoczesnym braku działania (związek nr 5) lub bardzo słabym (pozostałe trzy związki) na rośliny jednoliścienne. To wyraźnie selektywne działanie tych związków predestynuje je do stosowania w zbożach i innych gatunkach jednoliściennych roślin uprawnych.

Wytypowane cztery związki objęte wzorem przedstawionym na rysunku nr 5, 7, 8 i 9 (tabela 3) zbadano na trzech gatunkach chwastów jednoliściennych i kilkunastu gatunkach chwastów dwuliściennych w porównaniu do znanej substancji chwastobójczej MCPA. Wszystkie badane związki nie działały lub działały słabo na gatunki chwastów z klasy jednoliściennych podczas, gdy MCPA zwłaszcza w wyższych dawkach widocznie uszkadzała rośliny jednoliścienne. Natomiast wiele gatunków dwuliściennych chwastów było całkowicie niszczone przez związki objęte wzorem przedstawionym na rysunku nawet w niższych dawkach, zwłaszcza związek nr 5.

Związki objęte wzorem przedstawionym na rysunku należą do nowej grupy fungicydów i w związku z tym mogą być efektywnie stosowane nawet w tych przypadkach, gdy po stosowaniu fungicydów z innych, znanych grup chemicznych poszczególne gatunki grzybów pasożytniczych zwłaszcza z rodzajów *Fusarium*, *Rhizoctonia* i *Phytophthora* uodporniły się na nie. Ponadto należą one do środków o umiarkowanej toksyczności dla zwierząt wyższych i w związku z tym nie stwarzają zagrożenia przy ich stosowaniu. Poniżej podane przykłady ilustrują sposób otrzymywania i formy użytkowe w jakich można stosować środek według wynalazku.

Tabela 1.

Własności fizykochemiczne związków objętych wzorem ogólnym przedstawionym na rysunku

Nr zw.	Budowa chemiczna związku						t.t. °C	Analiza %			obliczono znaleziono
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶		C	H	N	
1	2,4-Cl ₂	H	H	H	C ₆ H ₅	H	116-117	59,4	3,7	-	
								59,3	3,7	-	
2	2,4-Cl ₂	H	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	87-88	48,9	2,6	-	
								48,9	2,9	-	
3	4-Cl	CH ₃	Cl	H	C ₆ H ₅	H	110-111	60,5	4,2	-	
								60,5	4,2	-	
4	2-CH ₃ -4-Cl	H	1,2,4-triazol-1-il	H	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	70-72	51,9	3,2	9,6	
								51,7	3,4	9,5	
5	2,4-Cl ₂	H	Cl	H	4-BrC ₆ H ₅	H	107-108	44	2,3	-	
								44,1	2,6	-	
6	4-Cl	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	CH ₃	olej	68,2	5,4	-	
								68,3	5,4	-	
7	2-CH ₃ -4-Cl	H	Cl	Cl	C ₆ H ₅	H	119-121	54,9	3,5	-	
								54,7	3,4	-	
8	2,4-Cl ₂	CH ₃	Cl	Cl	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	105-107	43	2,1	-	
								43	2,1	-	
9	2,4-Cl ₂	CH ₃	=N-O-CH ₃		2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	134-135	48,1	2,9	3,1	
								48,2	2,9	3,2	
10	2-C ₂ H ₅	H	Br	Br	4-ClC ₆ H ₄	H	129-130	45,6	3,2	-	
								45,8	3,3	-	
11	4-CH ₃	H	4-NO ₂ C ₆ H ₄	H	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	50-52	68,7	5	3,3	
								68,7	4,8	3,6	
12	2-CH ₃ -4-Cl	H	NHC ₆ H ₄ Br-4	NHC ₆ H ₄ Br-4	C ₆ H ₅	H	114-116	54,2	3,6	4,4	
								54	3,9	4,2	
13	2-CH ₃ -4-Cl	H	CONH ₂	H	C ₆ H ₅	H	76-78	62,5	4,6	4,1	
								62,2	4,4	4,4	
14	4-Cl	CH ₃	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃	H	C ₆ H ₅	H	108-109	56,7	3,4	2,6	
								56,4	3,1	2,5	
15	2,4-Cl ₂	CH ₃	1,2,4-triazol-1-il	H	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	H	182-184	52	3,2	9,6	
								52,2	3,33	9,5	
16	4-Cl	CH ₃	H	F	C ₆ H ₅	H	92-93	63,7	4,4	-	
								63,8	4,5	-	

Tabela 2
Działanie grzybobójcze i fitocydalne wybranych związków

Nr związku	Całkowite hamowanie grzybni grzybów testowych ppm			Działanie fitocydalne skala 0-4	
				rośliny	
	Rizoctonia solani	Fusarium culmorum	Phytophthora cactorum	jednoliścienne	dwuliścienne
1	>200	>200	>200	0	2,3
2	200	200	200	1	3,1
3	20	20	>20	1,3	2,9
4	>200	>200	>200	0	3
5	>200	>200	>200	0	3,9
6	>200	>200	>200	0,3	0,1
7	200	200	200	1,3	3,7
8	200	200	200	1	3,5
9	>200	>200	>200	1	3,7
10	>200	>200	>200	0	0
11	>200	>200	>200	0	0,1
12	>200	>200	>200	0	0
13	>200	>200	>200	1	1,3
14	200	200	200	0	0,8
15	>200	>200	>200	0	2,5
16	>200	>200	>200	0	0,4

Tabela 3

Działanie herbicydowe związków objętych wzorem ogólnym przedstawionym na rysunku zbadane na kilku gatunkach chwastów jednoliściennych i chwastów dwuliściennych

Gatunek chwastu	Chwastobójcze działanie * skala 0 - 4)															
	MCPA znany				12942 Związek nr 5 nieznany				10384 Związek nr 7 nieznany				13780 Związek nr 8 nieznany			
	2,5	1,25	0,625	2,5	1,25	0,625	2,5	1,25	0,625	2,5	1,25	0,625	2,5	1,25	0,625	2,5
Dawki kg/ha																
Chwasty jednoliścienne	3	2	1	2	1	0	2	2	1	1	0	0	2	0	0	0
Chwasznica jednostronna	3	2	1	-	-	-	-	-	-	1	0	0	1	1	0	0
Włosznica sina	2	1	0	0	0	0	3	2	1	1	0	0	1	0	0	0
Miodła zbotowa	4	4	4	4	4	3	-	-	-	4	4	4	4	4	4	4
Chwasty dwuliścienne	4	3	2	-	-	-	-	-	-	0	0	0	4	1	0	0
Szarłat azorski	4	4	4	4	4	4	4	4	2	4	4	3	4	4	4	4
Rdest powojowy	4	3	2	4	3	2	4	3	2	1	0	0	3	2	0	0
Komosa biała	4	4	4	4	4	3	4	4	4	2	2	1	4	3	3	3
Runian polny	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	4	3	4	4	3	2
Marchew zwyczajna	3	2	2	4	3	3	3	3	2	4	3	2	4	3	2	2
Rdest kolankowaty	4	4	4	-	-	-	4	4	4	4	3	2	4	3	2	2
Miak polny	4	4	4	4	4	4	-	-	-	2	2	1	4	3	2	2
Zółtolica drobnokwiatowa	4	4	4	4	4	4	-	-	-	4	2	1	4	3	2	2
Gwiazdnica pospolita	4	4	4	-	-	-	-	-	-	-	2	1	-	-	-	-
Przytulia czepna	-	-	-	2	1	0	2	0	0	-	-	-	-	-	-	-
Szerzaw kędzierzawy	-	-	-	4	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Jasnota różowa	-	-	-	4	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Przymionio kanadyjskie	-	-	-	4	3	3	4	3	2	-	-	-	-	-	-	-
Sporek polny	-	-	-	4	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Babka lancetowata	-	-	-	-	-	-	4	4	3	-	-	-	-	-	-	-
Wyka ptasia	-	-	-	-	-	-	4	4	4	-	-	-	-	-	-	-

P r z y k ł a d I. Do roztworu 0,1 mola 2,4-dichlorofenoksyoctanu metylu i 0,1 mola acetofenonu w 50 cm³ metanolu dodaje się 0,1 mola metanolanu sodu. Mieszaninę ogrzewa się do wrzenia w ciągu 1 godziny, a następnie oddestylowuje się pod obniżonym ciśnieniem rozpuszczalnik. Czerwonawobrazową, oleistą pozostałość zakwasza się 5% kwasem solnym, ekstrahuje chlorkiem metylenu, a następnie warstwę organiczną reekstrahuje wodnym roztworem wodorowęglanu sodu w celu usunięcia tworzącego się ubocznie kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego. Z warstwy organicznej po oddestylowaniu pod obniżonym ciśnieniem chlorku metylenu uzyskuje się surowy produkt. Po krystalizacji z metanolu otrzymano z 89,7% wydajności 1-fenilo-4-(2,4-dichlorofenoksy)-1,3-butanodion (związek nr 1 z tabeli 1) o temperaturze topnienia 116-117°C.

Analiza elementarna:

obliczono dla wzoru C₁₆H₁₂Cl₂O₃: C 59,4, H 3,7

znaleziono: C 59,3, H 3,7

P r z y k ł a d II. Proces prowadzono w taki sam sposób jak opisano w przykładzie I, stosując 0,03 mola 4-chloro-2-metylofenoksyoctanu metylu, 0,03 mola 1-(2,4-dichlorobenzoilometylo)-1,2,4-triazolu, 0,03 mola metanolanu sodu i 30 cm³ metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia przez okres 2 godzin. Otrzymany surowy produkt krystalizowano z metanolu uzyskując z 68,4% wydajnością krystaliczny produkt o temperaturze topnienia 70-72°C będący 1-(2,4-dichlorofenilo)-2-(1,2,4-triazol-1-ilo)-4-(4-chloro-2-metylofenoksy)-1,3-butanodionem (związek nr 4 z tabeli 1).

Analiza elementarna:

Obliczono dla wzoru C₁₉H₁₄Cl₃N₃O₃: C 51,9, H 3,2, N 9,6

znaleziono: C 51,7, H 3,4, N 9,5

P r z y k ł a d III. Proces prowadzono w taki sam sposób jak opisano w przykładzie I, stosując 0,07 mola 2-(4-chlorofenoksy)-2-metylopropionianu metylu, 0,07 mola acetofenonu, 0,07 mola metanolanu sodu i 50 cm³ metanolu. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia przez 2,5 godziny. Otrzymano surowy produkt, który dodatkowo oczyszczono od acetofenonu przez destylację z parą wodną. Uzyskano z 55,0% wydajnością produkt w postaci trudno krystalizującego oleju będący 1-fenilo-4-(4-chlorofenoksy)-4-metylo-1,3-pentanodionem (związek nr 6 z tabeli 1).

Analiza elementarna:

obliczono dla wzoru C₁₈H₁₇ClO₃: C 68,2, H 5,4

znaleziono: C 68,3, H 5,4

P r z y k ł a d IV. 0,1 mola 1-(4-bromofenilo)-4-(2,4-dichlorofenoksy)-1,3-butanodionu i 0,1 mola chlorku siarczyny z dodatkiem paru kryształków nadtlenku benzoilu jako inicjatora reakcji ogrzewano w roztworze 50 cm³ tetrachlorku węgla do momentu ustania wydzielania się gazów. Mieszaninę poreakcyjną przemyto wodą, osuszono i oddestylowano rozpuszczalnik pod obniżonym ciśnieniem. Surowy produkt krystalizowano z n-heksanu i otrzymano z 77,9% wydajnością 1-(4-bromofenilo)-2-chloro-4-(2,4-dichlorofenoksy)-1,3-butanodion (związek nr 5 z tabeli 1) o temperaturze topnienia 107-108°C. Budowę produktu potwierdzono za pomocą analizy elementarnej i badań spektroskopowych.

Analiza elementarna:

obliczono dla wzoru C₁₆H₁₀BrCl₃O₃: C 44,0, H 2,3

znaleziono: C 44,1, H 2,6

P r z y k ł a d V. Proces prowadzono w taki sam sposób, jak opisano w przykładzie IV stosując 0,1 mola 1-fenilo-4-(2,4-dichlorofenoksy)-1,3-butanodion i 0,2 mola chlorku siarczyny w roztworze 50 cm³ tetrachlorku węgla z dodatkiem drobnej ilości nadtlenku benzoilu, jako inicjatora. Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia przez 8 godzin. Otrzymano z 82,9% wydajnością krystaliczny produkt o temperaturze topnienia 87-88°C (z chloroformu) będący czystym 1-fenilo-2,2-dichloro-4-(2,4-dichlorofenoksy)-1,3-butanodionem (związek nr 2 z tabeli 1).

Analiza elementarna:

obliczono dla wzoru C₁₆H₁₀Cl₄O₃: C 48,9, H 2,6

znaleziono: C 48,9, H 2,9

Przykład VI. 250 g związku wymienionego w tabeli 1 pod numerem 3, 80 g emulgatora P3, 20 g Ronacetu R-40, 100 g cykloheksanonu rozpuszcza się w ksylenie do 100% otrzymując 25% środek grzybobójczy w postaci koncentratu do emulgowania.

Przykład VII. 500 g związku wymienionego w tabeli 1 pod numerem 7, 350 g kaolinu, 50 g dyspergatora NNO, 15 g Rokafenolu N-8 oraz 85 g Aresilu przygotowano w ten sposób, że na Aresil w celu zaabsorbowania naniesiono w/w ilości Rokafenolu N-8 a następnie wymieszano w mieszalniku fluidyzacyjnym z pozostałymi komponentami i zmikronizowano w młynie strumieniowo-powietrznym. Zmielony produkt ujednolicono w mieszalniku fluidyzacyjnym otrzymując 50% chwastobójczy środek w postaci proszku zawiesinowego.

